

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166064

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 J 9/12	C E S	C 0 8 J 9/12 C E S
5/04	C E S	5/04 C E S
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00
7/02		7/02
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-331491	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号
(22) 出願日	平成 9 年(1997)12月 2 日	(72) 発明者	山本 新治 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興 産株式会社高分子研究所
		(72) 発明者	尾田 傳一 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興 産株式会社高分子研究所
		(72) 発明者	坂本 充也 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興 産株式会社高分子研究所
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミド繊維強化されたりサイクル可能な
ポリオレフィン系無架橋発泡体を提供することを目的と
する。

【解決手段】 (A) ポリオレフィン 9 9 . 5 ~ 7 6 重量
%, (B) ポリアミド繊維 0 . 5 ~ 2 4 重量%, 及び
(C) カップリング剤からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】以下 (A)、(B)、及び (C)；

(A) ポリオレフィン 99.5～76 重量%、(B) ポリアミド繊維 0.5～24 重量%及び、(C) カップリング剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物。

【請求項 2】ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物中に (B) ポリアミド繊維が分散してその平均繊維径が 1 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物。

【請求項 3】(A) ポリオレフィンと (B) ポリアミドを (C) カップリング剤の存在下に熔融混練した後、ポリアミドをその融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維状に分散させて、発泡剤を加えて押出す請求項 1 記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物の製造法。

【請求項 4】(A) ポリオレフィンと (B) ポリアミドを (C) カップリング剤の存在下に熔融混練して、ポリアミドをその融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維状に分散させて得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物に、(A) ポリオレフィンを熔融混練して発泡剤を加えて押出す請求項 1 記載のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細なポリアミド繊維で強化された気泡径が均一で微細で、永久歪みが小さく圧縮弾性率が高く特に高温弾性率が高いポリオレフィンの無架橋発泡体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン発泡体はポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂と架橋剤-発泡剤を混練し発泡温度以下で押出したものを電子線で架橋して塩浴などで発泡温度以上に加熱して発泡シートとする方法（特開昭 57-202325 号公報）、ポリエチレン系樹脂を架橋剤-発泡剤を混練したものを金型に充填して加熱-加圧状態で架橋剤-発泡剤を完全に分解してその後発泡剤を除圧して所定の密度に膨張させる方法及び金型に充填して加熱-加圧して 1 次膨張させその後常圧で加熱し 2 次膨張させて所定の密度に膨張させてブロック発泡体を得る方法（特開平 5-212811 号公報）が知られている。

【0003】ポリオレフィンのうちポリプロピレン発泡体は耐熱性が高く強度が高いことにより近年自動車分野で開発が盛んである。しかしながら架橋して発泡するとポリエチレン、ポリプロピレンにかかわらず物性の優れたものができるが架橋によりリサイクルを考慮した場合には再溶融ができない。従ってリサイクルの観点からすると不合理である。一方、無架橋ポリプロピレン発泡体

は無架橋型であるのでリサイクルには好都合である。通常のポリプロピレンは結晶性のため発泡の際には熔融粘度及び熔融張力が低いために気泡が破れるてしまう欠点がある。そのため枝分かれたポリプロピレンで発泡が行われている。このように特殊な分枝ポリプロピレンを使用した場合に発泡体を得られていた。

【0004】先に本出願人は無架橋発泡性組成物（特願平 9-321006 号）を開示したが、この組成物にはゴム状ポリマーが含まれており、弾性率や強度の観点から必ずしも満足するものではなく、発泡体として更なる高剛性・高強度の発泡体が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決してリサイクル可能であって発泡が容易で、高剛性・高強度の無架橋発泡体組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【発明が解決しようとする手段】本発明によれば、

(A) ポリオレフィン 99.5～76 重量%、(B) ポリアミド繊維 0.5～24 重量%及び、(C) カップリング剤からなるポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物が提供される。そして、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物中に

(B) ポリアミド繊維が分散してその平均繊維径が 1 μ m 以下である。又、(A) ポリオレフィンと (B) ポリアミドを (C) カップリング剤の存在下に熔融混練した後ポリアミドをその融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維状に分散させて、発泡剤を加えて押出すポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物の製造法及び、(A) ポリオレフィンと (B) ポリアミドを (C) カップリング剤の存在下に熔融混練して、ポリアミドの融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維状に分散させて得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物に、更に (A) ポリオレフィンを熔融混練して発泡剤を加えて押出すポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物の製造法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物及びその製造法について具体的に説明する。ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物は (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分からなる。以下各成分を具体的に説明する。(A) 成分はポリオレフィンであって、融点が 80～250℃の範囲のものが好ましい。又、50℃以上、特に好ましくは 50～200℃のビカット軟化点を有するものが用いられる。このような好適な例としては炭素数 2～8 のオレフィンの単独重合体や共重合体、及び炭素数 2～8 のオレフィンとスチレンやクロロスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体、炭素数 2～8 のオレフィンと酢酸ビニルとの

共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸あるいはアクリル酸エステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0008】具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体、エチレン・スチレン共重合体、及びプロピレン・スチレン共重合体などがある。又、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

【0009】これら(A)成分のポリオレフィンのなかで好ましいものとしては、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、プロピレン・ブチレン共重合体、エチレン・プロピレン・ブチレン共重合体などが挙げられ、中でもメルトフローインデックス(MFI)が0.2～50g/10分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。これらを1種のみ用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0010】発泡体の柔軟性、接着性、耐熱性及び加工性を付与するためにはエチレン・ α -オレフィン共重合体、例えばエチレン・アルキルアクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート・マレイン酸共重合体をブレンドしてもよい。

【0011】(B)成分は、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド(以下、ポリアミド)からなる繊維であり、融点135～350℃の範囲のものが用いられ、しかも(A)成分のポリオレフィンの融点より高いものであり、中でも融点160～265℃の範囲のものが好ましい。押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるポリアミドが好ましいものとして挙げられる。ポリアミドの繊維(以下、ポリアミド繊維)は、平均繊維径が

1 μ m以下の微細な繊維であり、以下に述べる方法で製造される。アスペクト比(繊維長/繊維径)は20以上、1,000以下であることが分散性や補強性が優れている。

【0012】ポリアミドの具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスベリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0013】これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン6(PA6)、ナイロン66(PA66)、ナイロン12(PA12)、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000～200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0014】ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物の製造法について説明する。2つの方法がある。1つの方法について述べる。(A)成分と(C)成分を熔融混練して反応性マトリックスを調整する。次いでこのマトリックスに(B)成分を熔融混練する。(C)成分のカップリング剤の持つアルコキシ基、塩素やビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基などの有機官能基が界面に介在して(A)成分と(B)成分を結合させる橋渡しの役割をする。(A)成分と(B)成分が(C)成分のカップリング剤を介して結合した熔融混練物を押出し、(B)成分の融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維として分散させると、(A)成分、(B)成分及び(C)成分が相互に結合した(A)成分-(C)成分-(B)成分からなるポリアミド繊維強化樹脂組成物が得られるので、発泡剤を加えて押出発泡させるとポリアミド繊維強

化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物が得られることになる。

【0015】他のもう1つの方法について説明する。

(A)成分と(B)成分を熔融混練する時に(C)成分のカップリング剤を存在させて調整する。熔融混練物を

(B)成分の融点以下の温度で延伸又は圧延して微細な繊維として分散させて押出すとカップリング剤を介在して(A)成分と(B)成分が相互に結合した(A)成分—(C)成分—(B)成分からなるポリアミド繊維強化樹脂組成物が得られるので、これに更に必要量の(A)成分を追加して(B)成分の融点以下の温度で熔融混練して発泡剤を加えて押し出し発泡させるとポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物が得られることになる。この時も上記で述べた通りカップリング剤を介在して(A)成分、(B)成分及び(C)成分が相互に結合して、(B)成分が微細な繊維として分散した状態になる。

【0016】マトリックス中に添加する(C)成分のカップリング剤の具体例としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の誘導体及び有機過酸化物が挙げられる。最も好ましいものとして(A)成分や(B)成分をゲル化させることが少ないシランカップリング剤である。その具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-

(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。これらを単独でも複数組み合わせ用いることができる。

【0017】シランカップリング剤は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対し0.1~5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.1~5.0重量部の範囲である。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、(A)成分及び(B)成分と

の間に強固な結合が形成されず、強度の高い組成物が得られず、強度の低い組成物しか得られない。シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。

【0018】シランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用できる。有機過酸化物を併用することにより(A)成分の分子鎖にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することにより(A)成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量は(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.01~1.0重量部である。有機過酸化物としては、1分間の半減期温度が(A)成分の融点或いは(B)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が80~260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0019】有機過酸化物の具体例としては、ジ-α-クミルパーオキサイド、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-tert-ブチルパーオキシブタン、n-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリネート、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、α-クミルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシアセート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。

【0020】(A)成分、(B)成分及び(C)成分の割合は以下の如くなる。(a)成分は99.5~76重量%、(B)成分は0.5~24重量%、(C)成分は(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.1~5.5重量部である。(A)成分が99.5重量%を超えると圧縮弾性率が低下し、永久歪みが大きい。76重量%より少ないと発泡が不均一になり正常な発泡体ができない。また、(B)成分の割合が24重量%を超えると繊維の分散性が悪くなり気泡も不均一になる。0.5重量%より少ないと発泡体の弾性率が低く繊維強化された発泡体を得られない。(B)成分はその殆どが微細な繊維として上記マトリックス中に均一に分散している。具体的にはその70重量%以上、好ましくは80重量%、特に好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。(B)成分の繊維は、平均繊維径が1μm以下であることが好ましい。アスペクト比(繊維長/繊維径の比)は10以上であり1,000以下であることが補強性があるて分散し易いので好ましい。そして、(A)成分は(B)成分及び(C)成分とは界面で相互に結合している。

【0021】発泡剤について説明する。発泡剤としては、例えば二酸化炭素や窒素などの不活性ガス、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素、塩化メチルや二塩化メチレン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。必要に応じて発泡状態をコントロールするためサルチル酸やフタル酸、尿素系組成物、酸化亜鉛、酸化鉛、低級又は高級脂肪酸やその金属塩などの発泡助剤やタルク、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カリウム、重曹／クエン酸などの気泡調整剤、酸化防止剤なども使用される。また充填剤を加えてもよい。充填剤としては炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、タルク、カオリンクレー、雲母、モンモリナイト、塩基性炭酸マグネシウム、ワラスナイトなどを加えてもよい。発泡剤の使用量は(A)及び(B)成分の合計100重量部に対して2〜25重量部である。好ましくは3〜20重量部である。2重量部より少ないと発泡が不十分であり発泡倍率が小さい。25重量部を越えると連続気泡ができたり気泡面が凸凹になる。上記範囲に発泡剤が添加されるとポリアミドの微細な繊維で補強されるため熔融状態での熔融張力が大きく、また伸長粘度の歪み硬化性を有する特異な粘弾性挙動を示すことにより発泡時の気泡が安定してできる。

【0022】次に本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物の製造工程について更に詳細に説明する。以下の工程(1)〜(6)から製造される。

(1) (A)成分のポリオレフィン及び(C)成分のカップリング剤(シランカップリング剤)とを熔融混練して(A)成分のマトリックスを調整する工程、(2)上記マトリックスを各成分(A)及び(B)を相互にカップリング剤を介して熔融混練・化学変成する工程、

(3)得られた上記の化学変成混練物を(B)成分のポリアミドの融点より高い温度(10℃以上)で押出す工程、(4)上記押出物を(A)成分の融点以上でしかも

(B)成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程、(5)延伸又は圧延した組成物に更に必要量の残り(不要なら追加しない)の(A)成分のポリオレフィンを熔融混練する工程及び(6)上記熔融混練物に発泡剤を圧入し押し出し発泡させて冷却する工程、によりポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物が製造される。

【0023】各工程を更に具体的に説明する。工程

(1)：以下の通りである。

(1) (A)成分のポリオレフィン、及び(C)成分のカップリング剤を熔融混練(以下同様)してマトリックスを調整する工程について説明する。熔融混練温度は

(A)成分の融点以上である。融点より10℃以上高い温度である。融点より10℃以上高い温度で熔融混練す

ると(A)成分と(C)成分がカップリング剤とが反応して化学変成される。熔融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としては、パンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に熔融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい。以下工程の熔融混練も同様な装置である。

【0024】工程(2)：以下の通りである。

(2) 上記マトリックスを熔融混練して各成分を相互にカップリング剤を介して化学変成する工程について説明する。熔融混練温度は(B)成分のポリアミドの融点以上である。融点より高い温度でカップリング剤を混練しカップリング剤と相互に反応させ各成分を化学変性する。熔融混練温度が(B)成分の融点より低いと混練できないし、分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは10℃以上高い温度で熔融混練して(B)成分のポリアミドをマトリックス中に分散さす。

【0025】工程(3)：以下の通りである。

(3)得られた上記の化学変成混練物を(B)成分のポリアミドの融点より高い温度で押出工程について説明する。押出工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも成分(B)成分の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、(B)成分の融点より高い温度、この融点より10℃以上高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で(B)成分の融点より低い温度で熔融・混練を行っても、混練物は(A)成分マトリックス中に(B)成分の微細な粒子が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、(B)成分は微細な繊維にはなり得ない。

【0026】工程(4)：以下の通りである。

(4) 熔融混練・化学変成して押出物を(A)成分の融点以上でしかも(B)成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、(B)成分の融点より低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できてより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻取る。または切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比(ドラフト比)は、1.5〜100の範囲が好ましく、更に好ましくは2〜50の範囲、特に好ましくは3〜30である。

【0027】工程(5)：以下の通りである。

(5) 延伸又は圧延して得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物に更に必要な残り（不要なら追加しない）の

(A) 成分のポリオレフィンを熔融混練する工程で、ポリオレフィンを完全に熔融さす温度（170～200℃）で熔融混練する。（B）成分が融解しない温度で行うことが重要である。

【0028】工程（6）：以下の通りである。

（6）上記熔融混練物に発泡剤を加えて発泡させる工程であり、混練物を押し出し希望する成形物にして発泡・冷却して発泡体を製造する。工程（5）と工程（6）を連続的に行うことも可能である。ペント式一軸押出機、二軸混練機、又はタンデム型押出機を使用して均一に熔融した後発泡剤を圧入する。（A）成分の融解温度より高い温度で（B）成分の融解する温度より低い温度で具体的には120～200℃である。押出温度は混練温度より低い温度で高密度ポリエチレンの場合は150～170℃で、ポリプロピレンの場合は160～200℃で、エチレン・プロピレンブロック共重合体の場合は160～200℃、エチレン・プロピレンランダム共重合体の場合は140～180℃などの温度で発泡剤を圧入して押し出し発泡させる。ポリアミド繊維で強化されたされているために熔融状態での熔融張力が高く伸張粘度の歪み硬化性を有する特異な粘弾性挙動を示すことにより発泡時に気泡が安定してできる。

【0029】上記各第（1）、（2）、（3）及び

（4）工程は工程毎に分離して説明したが、（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び有機過酸化化物などを供給できる第1供給口、第2供給口、第3供給口、及び第4供給口などを有すると共に第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯及び第4混練帯などを有する二軸混練機などを用いて一括した連続プロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した安全な製造方法になる。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して、本発明についてより具体的に説明するが本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。実施例及び比較例において、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物に関する物性は以下のようにして測定した。

繊維形状：平均繊維径：ポリアミド繊維強化樹脂組成物をトルエンに溶解して繊維分を取り出し洗浄した後走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維で分散している場合は分散性良好であり、微細な繊維で分散していない場合は分散性不良と評価した。分散性良好な場合は、分散した微細繊維200本について上記の走査型電子顕微鏡で繊維径を測定しその平均を求めて平均繊維径とした。

発泡倍率：JIS K6767に従って見掛け密度を測定し発泡体の見掛け密度の逆数をもって示される値であり、発泡体を10cm×10cm角に切り出し重さと厚さを測定し、この体積を重さで割って単位重量当たりの

体積（cm³/g）で示した。

気泡径：100個の気泡の直径を顕微鏡で測定して平均値で示した。

引張強度：JIS K6767に準じて温度23℃、引張速度500mm/minで引張り、引張強度を求めた。

25%圧縮永久歪み：JIS K6767に準じて5cm×5cm角のサンプルを厚さ約25mmになるように重ね、全厚さt₀の25%圧縮歪みを与えた状態で22時間放置する。その後圧縮歪みを開放して室温で24時間放置した後の厚さt₁を測定して次式に従って圧縮永久歪みSを算出した。

$$S(\%) = 100 \times (t_1 - t_0) / t_0$$

25%圧縮硬さ：JIS K6767に準じて50mm（長さ：L）×50mm（幅：W）×25mm（厚さ：t）の直方体とし、シートの場合は積み重ねて25mmの厚さにして10mm/min. の速度で始めの25%だけ圧縮して停止し20秒後の荷重P（kgf）を測り、次式で25%圧縮硬さ（H）を求めた。 H = P/WL

【0031】【参考例1】（A）成分として低密度ポリエチレン（宇部興産社製、F222、融点111℃、MFI=2.0）50重量部に（C）成分のシランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1重量部と有機過酸化物のn-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレンレート0.1重量部を170℃に設定したバンバリーミキサー（1.7リットル）で熔融混練して180℃でダンプ後ペレタイズした。このペレット50重量部と（B）成分としてナイロン66（宇部興産社製、宇部ナイロン2022B、融点245～250℃、分子量22,000）50重量部を265℃に設定して3mmφのダイスを付けた二軸押出機で紐状に押し出しドラフト比10を掛けてロール間で1.5倍延伸をかけ室温で引取りペレタイザーでペレット化した。得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物のペレットを熱トルエンでポリエチレンを抽出した。不溶分を走査型電子顕微鏡で観察すると平均繊維径が0.4μmの微細な繊維状であった。配合量と繊維径を表1に示した。

【0032】【参考例2】（A）成分として低密度ポリエチレン（宇部興産社製、L719、融点107℃、MFI=7.0）25重量部とポリプロピレン（グラントポリマー社製、B101H、融点166℃、MFI=1.0）25重量部を用いて（C）成分のシランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1重量部と有機過酸化物のn-ブチル-4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレンレート0.1重量部を190℃に設定したバンバリーミキサー（1.7リットル）で熔融混練して230℃でダンプ後ペレタイズした。このペレット50重量部と（B）成分としてナイロ

ン 6.6 (宇部興産社製、宇部ナイロン 2022 B、融点 245~250℃、分子量 22,000) 50 重量部を 255℃に設定して 3mmφ のダイスを付けた二軸押出機で紐状に押し出しドラフト比 10 を掛けて室温で引き取りペレタイザーでペレット化した。得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物のペレットを熱トルエンでポリエチレン及びポリプロピレンを溶出して不溶分を走査型電子顕微鏡で観察すると平均繊維径が 0.6 μm の微細な繊維状であった。配合量と繊維径を表 1 に示した。

【0033】

【表 1】

成分 (重量部)	参考例	
	1	2
(A) LDPE	50	25
PP		25
(B) PA66	50	50
(C) シランカップリング剤	1	1
繊維径 μm	0.4	0.6

*

*【0034】【実施例 1~5】参考例 1、2 で得られたポリアミド繊維強化樹脂組成物に更に (A) 成分としてポリプロピレン (グランドポリマー社製、J104W、融点 166℃、MFI=5.0) を表 2 に示した配合で、気泡調整剤タルク 4 重量部と共に 220℃で混練して二軸押出機でシリンダー温度 180~230℃で押出してペレット化した。このペレットを 40~50φ のタンデム型押出機に供給して第 1 段でシリンダー温度 200~230℃にして可塑化して発泡剤としてブタンを供給ペレット 100 重量部に対して 10 重量部注入し更に第 2 段で 145~165℃の温度に設定・冷却してスリットダイよりフィルム状に発泡体を押出した。得られたフィルム発泡体の物性を測定して表 2 に示した。

【0035】【比較例 1】参考例 1 のポリアミド繊維強化樹脂組成物を配合しなかった以外は実施例 1 と同様にしてスリットダイから押出される時に気泡は破れ引き取れなかった。結果を表 2 に示した。

【0036】【比較例 2】参考例 2 のポリアミド繊維強化樹脂組成物を 50 重量部配合した以外は実施例 1 と同様にしてスリットダイから押出した。気泡は不均一で機械特性は劣っていた。結果を表 2 に示した。

【0037】

【表 2】

成分 (重量部)	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
参考例 1	10	20				
参考例 2			10	20		50
(A) 成分 PP	90	80	90	80	100	50
成分組成 (%) (A)	95	90	95	90	100	75
(B)	5	10	5	10		25
発泡倍率 (倍)	9.0	6.8	8.9	6.3	—	5.0
気泡径 (μm)	110	90	100	90	—	32
引張強度 (kg/cm ²)	15.0	18.4	19.0	17.3	—	5.0
25%圧縮硬さ (kg/cm ²)	0.9	1.2	1.1	1.2	—	1.1
永久歪み (%)	7.5	7.2	6.8	6.5	—	10.1

【0038】

【発明の効果】本発明のポリアミド繊維強化ポリオレフィン系無架橋発泡体組成物は強化繊維が微細なため発泡

が安定し気泡も細かく均一であり、機械的性質は圧縮弾性率が高く永久歪みが少ない。無架橋であるため再溶融できリサイクル可能な発泡体を供給できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

//(C O S L 23/00

77:00)

(72) 発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興
産株式会社高分子研究所